

DERWENT-ACC-NO: 1994-053859

DERWENT-WEEK: 199407

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stabilised or partially stabilised zirconia
thin film
in alkaline prodn. - from solid soln. zirconia with oxide
sensor and earth or rare earth metal, useful as oxygen
solid electrolyte

PRIORITY-DATA: 1991JP-0018351 (January 18, 1991)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------------|------------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| <u>JP 06009220 A</u> | January 18, 1994 | N/A |
| 005 C01G 025/00 | | |

INT-CL (IPC): C01G025/00, G01N023/20 , H01M008/02 , H01M008/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06009220A

BASIC-ABSTRACT:

Film is made of a solid solution of zirconia with an oxide alkaline earth and has rare earth metals. The X-ray diffraction intensity of its plane (111) and X ray diffraction intensity of all the other crystal planes are less than 20%. The half band width of the diffraction peak of its (111) plane is less than 0.8 deg.

Film is produced by electron beam heating process at film formation speed of less than 50 A/sec, in a vacuum of less than 5×10^{-4} Torr, using zirconia and an oxide of at least alkali in earth and in rare earth metal.

USE/ADVANTAGE - Film shows oxygen ion conductivity at a low temp. It is useful

as an oxygen sensor working at a low temp. It provides a large electric current value so can be used also as solid electrolyte for a fuel cell of the third generation.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It consists of a zirconia to which the oxide of at least a kind of metal chosen from the group which consists of alkaline earth metal and a rare earth metal dissolved, and all of the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of a field (111) are less than 20%, and (111) the diffraction full width at half maximum of a field The stabilization or the partially-stabilized-zirconia thin film which is 0.8 or less degrees.

[Claim 2] The stabilization according to claim 1 which consists of forming membranes by the electron-beam-heating method in the vacuum of 5×10^{-4} or less Torrs by below 50A in membrane formation rate / sec, using a zirconia and the oxide of at least a kind of metal chosen from the group which consists of alkaline earth metal and a rare earth metal as vacuum evaporation material, or the manufacture approach of a partially-stabilized-zirconia thin film.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-009220

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl.

C01G 25/00
G01N 23/20
H01M 8/02
H01M 8/12

(21)Application number : 03-018351

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO SHUJI
ICHIMURA HIROSHI

(54) STABILIZED OR PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA THIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stabilized or partially stabilized zirconia thin film useful as a solid electrolyte for oxygen sensors or the third-generation fuel cells by film formation, through electron beam heating technique, of a depositing material comprising zirconia and an alkaline earth metal or rare earth metal oxide.

CONSTITUTION: A depositing material comprising alkaline earth metal(e.g. Ca, Mg) and/or rare earth metal (e.g. Y) oxide and zirconia, with the former dissolved in the latter into a solid solution or both the former and latter separated from each other, is placed in a crucible followed by film formation at a rate of $\leq 50 \text{ \AA}/\text{sec}$ on a substrate (e.g. made of alumina) in a vacuum of $\leq 5 \times 10^{-4}$ Torr using an electron beam heating-type vacuum deposition device. The thickness of the resultant film is set at 30-20 μm for making the resultant film porous). With the present method, the objective zirconia thin film $< 20\%$ in the X-ray diffraction intensity for each of the rest crystal planes based on that for (111) plane and $\leq 0.8^\circ$ in the half-width of the diffraction peak for the (111) plane can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the stabilization or the partially-stabilized-zirconia thin film used for an oxygen sensor, the solid electrolyte for fuel cells, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, although a zirconia takes the fluorite structure to which monoclinic system was distorted at the room temperature and, as for it, tetragonal system was distorted at the elevated temperature, if the oxide of rare earth metals, such as alkaline earth metal, such as calcium and Mg, and Y, is added to a zirconia, partially or on the whole, ***** or a cubic stable in a large temperature requirement will arise, and it will turn into fully stabilized zirconia or partially stabilized zirconia. As a fluorite mold cubic whose fully stabilized zirconia is the highest parent phase, also at low temperature, it stabilizes and exists and partially stabilized zirconia exists as the mixture of ***** and a cubic, the mixture of a cubic and a monoclinic system, the mixture of ***** and a monoclinic system, or tetragonal single phase. Both difference is brought about according to the difference of the addition of said oxide.

[0003] Moreover, when the oxide of the metal ion with which Zr^{4+} , such as rare earth metal ion, such as alkaline-earth-metal ion, such as Ca^{2+} and Mg^{2+} , and Y^{3+} , differs from a valence in a zirconia dissolves, an oxygen ion hole is generated in a crystal lattice, and oxygen ion conductivity is shown through this hole. For this reason, using fully stabilized zirconia and partially stabilized zirconia as a solid electrolyte for an oxygen sensor or third generation fuel cells is variously examined using this property.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The zirconia as an oxygen sensor or a solid electrolyte for fuel cells is usually produced by the sintering process or the plasma metal spray method. However, the zirconia produced by these approaches has a consistency lower than a theoretical value, and an opaque top, since it is weak also in reinforcement, when it uses for a glass diaphragm, it has the trouble of producing gas leakage. Moreover, in order to secure required reinforcement, a thick kink colander is not obtained for thickness, consequently there is also a trouble that the current value which becomes high and can take out internal resistance will become small.

[0005] The purpose of this invention is to offer stabilization suitable as the oxygen sensor and the solid electrolyte for fuel cells which do not have the above-mentioned trouble or a partially-stabilized-zirconia thin film, and its manufacture approach.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It consists of a zirconia to which the oxide of at least a kind of metal chosen from the group which consists of alkaline earth metal and a rare earth metal as what attains the above-mentioned purpose dissolved, and all of the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of a field (111) are less than 20%, and (111) the diffraction full width at half maximum of a field this invention The stabilization or the partially-stabilized-zirconia thin film which is 0.8 or less degrees is offered.

[0007] Moreover, this invention offers the manufacture approach of the stabilization according to claim 1 which consists of forming membranes by the electron-beam-heating method in the vacuum of 5×10^{-4} to 4 or less Torrs by below 50A in membrane formation rate / sec, using a zirconia and the oxide of at least a kind of metal chosen from the group which consists of alkaline earth metal and a rare earth metal as vacuum evaporatio

[0008] Stabilization, stabilization of partially-stabilized-zirconia thin film this invention, or a partially-

stabilized-zirconia thin film When the oxide of at least one sort of metals chosen from the group which consists of alkaline earth metal and a rare earth metal into a zirconia is dissolving The fully stabilized zirconia which stabilizes and exists also at low temperature as a fluorite mold cubic which is the highest parent phase, Or since it is the partially stabilized zirconia which exists as the mixture of ***** and a cubic, the mixture of a cubic and a monoclinic system, the mixture of ***** and a monoclinic system, or tetragonal single phase, It is stable in the large temperature requirement, moreover, an oxygen ion hole is generated in a crystal lattice, and oxygen ion conductivity is shown through this hole. The content of the above-mentioned oxide in this zirconia thin film is usually 2 - 20 mol%. Moreover, all of the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of a field (111) are less than 20%, and (111) the diffraction full width at half maximum of a field this zirconia thin film In order to fulfill the conditions of 0.8 or less degrees, it is precise, and crystallinity serves as a thin film which consisted of big crystals well, therefore this zirconia thin film is transparent.

[0009] What is necessary is just to use the condition that the former is dissolving the oxide and the zirconias of a rare earth metal, such as alkaline earth metals, such as calcium and Mg, and/or Y, to the latter zirconia or a zirconia, and the above-mentioned oxide, in the separate condition as vacuum evaporatio material by the manufacture approach of manufacture approach this invention. However, the oxide of alkaline earth metals, such as calcium, needs to use vacuum evaporatio material with an oxide content lower than the presentation of the zirconia thin film to produce, when making into vacuum evaporatio material the zirconia to which oxide with such high vapor pressure dissolved, since vapor pressure is generally higher than a zirconia. Y2 O3 [in addition,] etc. -- what is necessary is just to use the vacuum evaporatio material of the same presentation as the zirconia thin film to produce, since the vapor pressure of oxide is comparable as a zirconia when making into vacuum evaporatio material the zirconia to which rare earth metal oxide dissolved

[0010] In manufacturing the zirconia thin film of this invention, it forms membranes by the electron-beam-heating method using the above-mentioned vacuum evaporatio material. That is, in using the vacuum evaporatio material to which the oxide of the alkaline earth metal of the specified quantity and/or a rare earth metal dissolved, for example into a zirconia, this vacuum evaporatio material is put in into a crucible, and it forms membranes on a substrate in the vacuum of 5×10^{-4} or less Torrs using an electron-beam-heating type vacuum evaporation system by below 50A in membrane formation rate / sec. Thickness is usually 30 micrometers or less, and in order to make the film into porosity, it is desirable that it is 20 micrometers or less. Moreover, in using a zirconia and the above-mentioned oxide as vacuum evaporatio material in the state of another compound, a zirconia and the above-mentioned oxide are put into another crucible, and plural molds adjust the presentation in a thin film, controlling electronic power. If the vaccum pressure at the time of the above-mentioned membrane formation is larger than 5×10^{-4} Torr, an electron-beam-heating method cannot be used, and if a membrane formation rate exceeds 50A/sec, the thin film obtained will become opaque. In addition, even when membranes are formed at the membrane formation rate of 5×10^{-4} or less Torrs, a zirconia may be decomposed depending on the case, the presentation of the zirconia thin film which an oxygen content decreases and is obtained may turn into nonstoichiometric composition, and a black tint may be worn. However, that what is necessary is just to anneal the obtained zirconia thin film in atmospheric air or an oxygen ambient atmosphere in that case, oxygen is introduced by annealing into a thin film and a thin film becomes transparency by it.

[0011] As a substrate which forms the above-mentioned zirconia thin film, an alumina substrate, a glass substrate, a silicon substrate, etc. are usually used. Moreover, as for the X diffraction reinforcement of the zirconia thin film obtained, orientation (200) will become strong if that at the time of the above-mentioned membrane formation is too low. However, if the obtained thin film is annealed even in such a case (111), orientation will become strong, and all of the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of a field (111) can consider as the zirconia thin film of this invention which is less than 20%. Moreover, when the obtained zirconia thin film is used at temperature higher than the substrate temperature at the time of membrane formation, the crystal in a thin film may make it detailed, and the diffraction full width at half maximum of a field (111) may increase. What is necessary is just to anneal at temperature higher than the service temperature of a zirconia thin film beforehand, in order to prevent this. In addition, annealing is omissible if substrate temperature at the time of membrane formation is made higher than service temperature.

[0012]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained to a detail. At the following examples 1-7, it is Y2 O3 in a zirconia. The vacuum evaporation material which dissolved was put in into the copper crucible with a water cooled jacket, and membranes were formed at each membrane formation rate on the substrate of each temperature in the vacuum of 5×10^{-4} or less Torrs using the electron-beam-heating type vacuum evaporation system.

[0013] Example 1 Y2O3 The zirconia of content 8 mol% is used as vacuum evaporation material, and it is alumina substrate temperature. It applies for 30 minutes by 6A in 200 degrees C and membrane formation rate, and sec, and is thickness. The 1.1-micrometer zirconia thin film was formed. the same -- carrying out -- alumina substrate temperature -- 300, 400, 500, and 600 -- and -- It changed into 700 degrees C and a total of six kinds of zirconia thin films were obtained. When the diffraction full width at half maximum of a field (111) was compared in quest of the X diffraction image of each of these zirconia thin films, the full width at half maximum became large, so that alumina substrate temperature was high (111). This shows that microcrystal becomes large and the thin film of the outstanding property is obtained, so that membrane formation temperature is high. Moreover, when the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of the field (111) of each zirconia thin film was measured, a result as shows any X diffraction reinforcement of a zirconia thin film to the graph of drawing 1 was brought, and the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of a field (111) was less than 20%.

[0014] It sets in the example 2 example 1, and is alumina substrate temperature. About the zirconia thin film which formed membranes at 250 degrees C, it measured using elevated-temperature X-ray diffractometer, and asked for the relation between heating temperature and the full width at half maximum (111). Consequently, as shown in drawing 2, it is half-value width. Up to 600 degrees C When 0.7 degrees, and being almost fixed and 600 degree C are exceeded, it is abbreviation at a decrease a few and 800 degree C gradually. It became about 0.35 degrees at 1000 degrees C 0.6 degrees. This shows that the big thin film of microcrystal is obtained like [if it anneals by high temperature] the case where membrane formation temperature is raised. Moreover, if a zirconia thin film is annealed at an elevated temperature from service temperature or membrane formation temperature is made higher than service temperature from the result of this example 2 and the above-mentioned example 1, it turns out that the magnitude of microcrystal does not change while in use, and the use in an elevated temperature is possible for the zirconia thin film of the invention in this application, and this shows that it can be used as a solid electrolyte for third generation fuel cells.

[0015] Example 3 alumina substrate temperature It is thickness abbreviation like an example 1 except having considered as 300 degrees C and having changed the membrane formation rate into 70A [20, 30, 40, 50, 60, and]/sec. Six kinds of 1.5-micrometer zirconia thin films were obtained. As for the zirconia thin film which formed membranes at 60 and the membrane formation rate of 70 A/sec, transparency was bad cloudy, although each zirconia thin film which formed membranes at the membrane formation rate of 20-50A/sec was transparent as shown in Table 1 when visual observation of the obtained zirconia thin film was carried out.

[0016]

表 1

| 成膜速度 (Å/sec) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|--------------|----|----|----|----|----|----|
| 目視観察の結果 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 白濁 | 白濁 |

[0017] Y2 O3 of the vacuum evaporation material used example 4 A content is changed into 4, 8, 12, and 21 mol%, an alumina substrate is changed into a silicon substrate, and it is substrate temperature. Three kinds of zirconia thin films with a thickness of 1-2 micrometers were obtained like the example 1 except having considered as 300 degrees C. The presentation of the obtained zirconia thin film is measured using EPMA, and it is Y2 O3 of vacuum evaporation material. Y2 O3 of a content and the obtained zirconia thin film It asked for relation with a content. Consequently, as shown in Table 2, both showed good correspondence of about 1:1. This to Y2 O3 When forming the zirconia thin film to contain, it turns out that what is necessary is just to use the vacuum evaporation material of the same presentation as the zirconia thin film which should form membranes. Moreover, it is Y2 O3 when the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the diffraction full width at half maximum of a field (111) and (111) the X diffraction reinforcement of a field was

measured in quest of the X diffraction image of each obtained zirconia thin film. It was the result same regardless of a content as an example 1.

[0018]

表2

| | | | | |
|--|---|---|----|----|
| 蒸着材のY ₂ O ₃ 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |
| ジルコニア薄膜のY ₂ O ₃ 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |

[0019] Y₂ O₃ of example 5 vacuum-evaporation material Y₂ O₃ of the zirconia thin film which changes a content suitably and is obtained A content is made into 4, 8, 12, and 21 mol%, and it is substrate temperature. Four kinds of zirconia thin films with a thickness of 1-2 micrometers were obtained like the example 1 except having considered as 300 degrees C. A platinum paste is applied to the front face of each obtained zirconia thin film, an electrode is formed, annealing is performed at 1000 degrees C for 1 hour, and, subsequently it is temperature. It kept at 900 degrees C and electrical conductivity was measured by the direct-current 2 terminal method. The electrical conductivity of each zirconia thin film is shown in Table 3. When the value of this electrical conductivity was compared with the electrical conductivity of bulk material with the same pure presentation (Y₂ O₃ ideal bulk material with very few the impurities and lattice defects of an except), as shown in Table 3, these were the almost same values.

[0020]

表3

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Y ₂ O ₃ 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |
| ジルコニア薄膜の電気伝導度 ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 0.020 | 0.027 | 0.025 | 0.021 |
| 純粋なバルク材の電気伝導度 ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 0.021 | 0.028 | 0.024 | 0.023 |

[0021] Whenever [six examples board temperature] It considers as 300 degrees C and is Y₂ O₃ of vacuum evaporation material. It is Y₂ O₃ like an example 1 except having changed the content. Content 8 mol% and a zirconia thin film with a thickness of 1 micrometer were obtained. Subsequently, the flat electrode of the same electrode surface product with a thickness of 1mm was produced using the zirconia of the same presentation. Both When the internal resistance in 900 degrees C is measured, internal resistance a zirconia thin film with a thickness [of this example] of 1 micrometer To being 3.7×10^{-3} ohm, the internal resistance of a flat electrode with a thickness of 1mm is 1ohm, and it turned out that internal resistance becomes [the thin-film-ized direction] small. From this, as for the zirconia of this invention, thin film-ization shows becoming advantageous, when it becomes possible to acquire a bigger current value and it uses as a fuel cell.

[0022] It asked for the activation energy (activation energy for migration of oxygen) of four kinds of zirconia thin films obtained in the example 7 example 4, and compared with the activation energy of bulk with the same pure presentation. As shown in Table 4, it is almost the same as that of it of pure bulk, and small, and the activation energy of each zirconia thin film is Y₂ O₃. It increased with the increment in a content. It is Y₂ O₃ that the activation energy of a zirconia thin film becomes equal to it of pure bulk. It is shown that there are few impurities of an except. Moreover, that activation energy is small means that electrical conductivity is large and use at low temperature is possible also at low temperature.

[0023]

表 4

| Y ₂ O ₃ 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |
|--|------|------|------|------|
| ジルコニア薄膜の活性化エネルギー (kcal/mol) | 18.4 | 20.5 | 20.9 | 21.2 |
| 純粋なバルクの活性化エネルギー (kcal/mol) | 17.9 | 20.0 | 20.4 | 20.7 |

[0024]

[Effect of the Invention] The oxide of at least a kind of metal chosen from the group which consists of alkaline-earth-metal ion and rare earth metal ion is dissolving in a zirconia, and moreover, since the activation energy for migration of oxygen ion is almost the same as a theoretical value, and small, stabilization or the partially-stabilized-zirconia thin film of this invention shows oxygen ion conductivity also at low temperature. For this reason, this zirconia thin film is suitable as an oxygen sensor used at low temperature. Moreover, the above-mentioned activation energy will become smaller and this zirconia thin film will become the more excellent oxygen sensor, if the content of the above-mentioned oxide is lessened. Moreover, all of the X diffraction reinforcement of other crystal faces over the X diffraction reinforcement of a field (111) are less than 20%, and (111) the diffraction full width at half maximum of a field this zirconia thin film Since it is 0.8 or less degrees, microcrystal is large, transparent, and since there are moreover few the impurities and lattice defects other than the above-mentioned oxide, it is strong precisely and in reinforcement. For this reason, even if this zirconia thin film makes thickness thin, when it has sufficient reinforcement and it is used as a glass diaphragm, it does not have a possibility of producing gas leakage. Moreover, since internal resistance can be made small and a bigger current value can be acquired by making thickness thin, it can be used as a solid electrolyte for third generation fuel cells.

[0025] According to the manufacture approach of this invention, the above outstanding zirconia thin films can be obtained easily. Moreover, by this manufacture approach, by making membrane formation temperature high, the diffraction full width at half maximum of a field (111) can be made small, and the zirconia thin film which consists of bigger microcrystal can be obtained. Moreover, even when membrane formation temperature is low, by annealing after membrane formation, the full width at half maximum can be made small like the case (111) where membrane formation temperature is made high, and microcrystal can be enlarged. Furthermore, since change of the magnitude of microcrystal in use can be prevented by making membrane formation temperature or annealing temperature at the time of annealing higher than service temperature, the zirconia thin film suitable for various applications according to service temperature can be manufactured.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9220

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----|--------|
| C 0 1 G 25/00 | | | | |
| G 0 1 N 23/20 | | 7172-2J | | |
| H 0 1 M 8/02 | E | 9062-4K | | |
| 8/12 | | 9062-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-18351

(22)出願日 平成3年(1991)1月18日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成2年9月26日
社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミック
ス協会1990第3回秋季シンポジウム講演予稿集」に発表

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 山本 修二
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 市村 博司
東京都練馬区豊玉中4-4-11

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 安定化または部分安定化ジルコニア薄膜およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】アルカリ土類金属および希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物が固溶したジルコニアからなり、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度が全て20%未満で、かつ(111)面の回折ピークの半値幅が0.8度以下である安定化または部分安定化ジルコニア薄膜およびその製造方法。

【効果】低温でも酸素イオン導電性を示すため、低温で使用する酸素センサとして好適である。また、大きな電流値を得ることができるので、第3世代燃料電池用の固体電解質としても好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ土類金属および希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物が固溶したジルコニアからなり、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度が全て20%未満で、かつ(111)面の回折ピークの半値幅が0.8度以下である安定化または部分安定化ジルコニア薄膜。

【請求項2】 ジルコニアと、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物とを蒸着材として用い、 5×10^{-4} Torr以下の真空中で電子ビーム加熱法により成膜速度 50 \AA/sec 以下で成膜することからなる請求項1記載の安定化または部分安定化ジルコニア薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素センサ、燃料電池用固体電解質等に用いられる安定化または部分安定化ジルコニア薄膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ジルコニアは、室温では単斜晶系、高温では正方晶系の歪んだ螢石型構造を採るが、ジルコニアにCa, Mg等のアルカリ土類金属やY等の希土類金属の酸化物を添加すると、広い温度範囲で安定な正方晶または立方晶が部分的もしくは全体的に生じ、安定化ジルコニアまたは部分安定化ジルコニアとなる。安定化ジルコニアとは、最高高温相である螢石型立方晶として低温でも安定して存在するものであり、部分安定化ジルコニアとは、正方晶と立方晶の混合物、立方晶と単斜晶の混合物、正方晶と単斜晶の混合物または正方晶単相として存在するものである。両者の相違は前記酸化物の添加量の差によりもたらされる。

【0003】また、ジルコニア中に Ca^{2+} , Mg^{2+} 等のアルカリ土類金属イオンや Y^{3+} 等の希土類金属イオンなどのZr⁴⁺と価数の異なる金属イオンの酸化物が固溶すると、結晶格子中に酸素イオン空孔が生じ、この空孔を介して酸素イオン導電性が示される。このため、この性質を利用して、安定化ジルコニアや部分安定化ジルコニアを酸素センサや第3世代燃料電池用の固体電解質として使用することが種々検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】酸素センサや燃料電池用固体電解質としてのジルコニアは、通常、焼結法やプラズマ溶射法により作製される。しかし、これらの方法で作製されるジルコニアは、密度が理論値より低く、不透明である上、強度的にも弱い。また、ガラス隔膜に用いた場合にガス漏れを生じるという問題点がある。また、必要な強度を確保するためには厚さを厚くせざるを得ず、その結果、内部抵抗が高くなり、取り出せる電流値が小さくなってしまいう問題点もある。

【0005】本発明の目的は、上記問題点を有しない、

酸素センサや燃料電池用固体電解質として好適な安定化または部分安定化ジルコニア薄膜およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するものとして、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物が固溶したジルコニアからなり、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度が全て20%未満で、かつ(111)面の回折ピークの半値幅が0.8度以下である安定化または部分安定化ジルコニア薄膜を提供する。

【0007】また、本発明は、ジルコニアと、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物とを蒸着材として用い、 5×10^{-4} Torr以下の真空中で電子ビーム加熱法により成膜速度 50 \AA/sec 以下で成膜することからなる請求項1記載の安定化または部分安定化ジルコニア薄膜の製造方法を提供する。

【0008】安定化または部分安定化ジルコニア薄膜本発明の安定化または部分安定化ジルコニア薄膜は、ジルコニア中にアルカリ土類金属および希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物が固溶していることにより、最高高温相である螢石型立方晶として低温でも安定して存在する安定化ジルコニア、または正方晶と立方晶の混合物、立方晶と単斜晶の混合物、正方晶と単斜晶の混合物もしくは正方晶単相として存在する部分安定化ジルコニアとなっているため、広い温度範囲で安定しており、しかも結晶格子中に酸素イオン空孔が生じ、この空孔を介して酸素イオン導電性が示される。このジルコニア薄膜中における上記酸化物の含有量は、通常2~20 mol%である。また、このジルコニア薄膜は、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度が全て20%未満で、かつ(111)面の回折ピークの半値幅が0.8度以下という条件を満たすため、緻密で結晶性が良く、かつ大きな結晶で構成された薄膜となっており、そのためにこのジルコニア薄膜は透明である。

【0009】製造方法

本発明の製造方法では、蒸着材として、Ca, Mg等のアルカリ土類金属および/またはY等の希土類金属の酸化物とジルコニアとを、前者が後者のジルコニアに固溶している状態、あるいはジルコニアと上記酸化物とを別々の状態で用いれば良い。但し、Ca等のアルカリ土類金属の酸化物は一般に蒸気圧がジルコニアよりも高いので、このような蒸気圧の高い酸化物が固溶したジルコニアを蒸着材とする場合には、作製するジルコニア薄膜の組成より酸化物含有量が低い蒸着材を用いる必要がある。なお、 Y_2O_3 等の希土類金属酸化物が固溶したジルコニアを蒸着材とする場合には、酸化物の蒸気圧がジ

ルコニアと同程度であるため、作製するジルコニア薄膜と同じ組成の蒸着材を用いれば良い。

【0010】本発明のジルコニア薄膜を製造する場合には、上記の蒸着材を用いて、電子ビーム加熱法により成膜する。すなわち、例えばジルコニア中に所定量のアルカリ土類金属および/または希土類金属の酸化物が固溶した蒸着材を用いる場合には、この蒸着材をルツボの中に入れ、電子ビーム加熱式真空蒸着装置を用いて、 5×10^{-4} Torr以下の真空中で基板上に成膜速度 50 \AA/sec 以下で成膜する。膜厚は、通常 $30 \mu\text{m}$ 以下であり、膜を多孔質にするためには $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、ジルコニアと上記酸化物とを別の化合物の状態で蒸着材として用いる場合には、ジルコニアと上記酸化物とを別のルツボに入れ、電子パワーを制御しつつ多元型で薄膜中の組成を調整する。上記の成膜時の真空圧が 5×10^{-4} Torrよりも大きいと電子ビーム加熱法を用いることができず、また、成膜速度が 50 \AA/sec を超えると、得られる薄膜が不透明なものとなる。なお、 5×10^{-4} Torr以下の成膜速度で成膜した場合でも、場合によってはジルコニアが分解されて酸素含有量が減少し、得られるジルコニア薄膜の組成が非化学量論的組成となって黒みを帯びることがある。しかし、その場合には、得られたジルコニア薄膜を大気中または酸素雰囲気中で焼鈍すれば良く、焼鈍によって薄膜中に酸素が導入され、薄膜は透明になる。

【0011】上記のジルコニア薄膜を成膜する基板としては、通常、アルミナ基板、ガラス基板、シリコン基板等が用いられる。また、上記の成膜時の低すぎると、得られるジルコニア薄膜のX線回折強度は(200)配向が強くなる。しかし、その場合でも、得られた薄膜を焼鈍すると(111)配向が強くなり、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度が全て20%未満である本発明のジルコニア薄膜とすることができ。また、得られたジルコニア薄膜を成膜時の基板温度よりも高い温度で使用した場合には、薄膜中の結晶が微細化し、(111)面の回折ピークの半値幅が増大することがある。これを防ぐには、予めジルコニア薄膜の使用温度よりも高い温度で焼鈍しておけば良い。なお、成膜時の基板温度を使用温度より高くしておけば、焼鈍を省略することができる。

【0012】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。下記の実施例1～7では、ジルコニア中に Y_2O_3 が固溶した蒸着材を水冷ジャケット付銅製ルツボの中に入れ、電子ビーム加熱式真空蒸着装置を用いて、 5×10^{-4}

$^{-4}$ Torr以下の真空中で、各温度の基板上に各成膜速度で成膜した。

【0013】実施例1

Y_2O_3 含有量8 mol%のジルコニアを蒸着材として用いて、アルミナ基板温度 200°C 、成膜速度 6 \AA/sec で30分間かけて厚さ $1.1 \mu\text{m}$ のジルコニア薄膜を成膜した。同様に、アルミナ基板温度を300, 400, 500, 600および 700°C に変えて合計6種類のジルコニア薄膜を得た。これらの各ジルコニア薄膜のX線回折像を求めて(111)面の回折ピークの半値幅を比較したところ、アルミナ基板温度が高いほど(111)ピークの半値幅が大きくなった。このことは、成膜温度が高いほど、結晶子が大きくなり、優れた特性の薄膜が得られることを示している。また、各ジルコニア薄膜の(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度を測定したところ、何れのジルコニア薄膜のX線回折強度も図1のグラフに示すような結果になり、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度は20%未満であった。

【0014】実施例2

実施例1においてアルミナ基板温度 250°C で成膜したジルコニア薄膜について、高温X線回折装置を用いて測定を行い、加熱温度と(111)ピークの半値幅との関係を求めた。その結果、図2に示すように、半値幅は 600°C まで 0.7 度とほぼ一定であり、 600°C を超えると漸次減少し、 800°C で約 0.6 度、 1000°C で約 0.35 度となった。このことから、高温で焼鈍すれば、成膜温度を上げた場合と同様に結晶子の大きな薄膜が得られることがわかる。また、この実施例2および上記実施例1の結果から、ジルコニア薄膜を使用温度より高温で焼鈍するか、あるいは成膜温度を使用温度より高くすれば、使用中に結晶子の大きさが変化しないことがわかり、このことから、本願発明のジルコニア薄膜は、高温での使用が可能で、第3世代燃料電池用の固体電解質として使用できることがわかる。

【0015】実施例3

アルミナ基板温度を 300°C とし、成膜速度を20, 30, 40, 50, 60および 70 \AA/sec に変えた以外は実施例1と同様に、厚さ約 $1.5 \mu\text{m}$ の6種類のジルコニア薄膜を得た。得られたジルコニア薄膜を目視観察したところ、表1に示すように、 $20 \sim 50 \text{ \AA/sec}$ の成膜速度で成膜したジルコニア薄膜はいずれも透明であったが、60, 70 \AA/sec の成膜速度で成膜したジルコニア薄膜は透明度が悪く白濁していた。

【0016】

表1

| 成膜速度 (Å/sec) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|--------------|----|----|----|----|----|----|
| 目視観察の結果 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 白濁 | 白濁 |

【0017】実施例4

使用した蒸着材の Y_2O_3 含有量を4, 8, 12および21 mol%に変え、アルミナ基板をシリコン基板に変え、基板温度を300℃とした以外は実施例1と同様にして、厚さ1~2 μ mの3種類のジルコニア薄膜を得た。得られたジルコニア薄膜の組成をEPMAを用いて測定し、蒸着材の Y_2O_3 含有量と得られたジルコニア薄膜の Y_2O_3 含有量との関係求めた。その結果、表2に示すように、両者は、ほぼ1:1の良い対応を示した。このこ*

*とから、 Y_2O_3 を含有するジルコニア薄膜を成膜する場合、成膜すべきジルコニア薄膜と同じ組成の蒸着材を用いれば良いことがわかる。また、得られた各ジルコニア薄膜のX線回折像を求めて(111)面の回折ピークの半値幅および(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度を測定したところ、 Y_2O_3 含有量に関係なく、実施例1と同様な結果であった。

【0018】

表2

| 蒸着材の Y_2O_3 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |
|------------------------------|---|---|----|----|
| ジルコニア薄膜の Y_2O_3 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |

【0019】実施例5

蒸着材の Y_2O_3 含有量を適当に変え、得られるジルコニア薄膜の Y_2O_3 含有量を4, 8, 12および21 mol%とし、基板温度を300℃とした以外は実施例1と同様にして、厚さ1~2 μ mの4種類のジルコニア薄膜を得た。得られた各ジルコニア薄膜の表面に白金ペーストを塗布して電極を形成し、1000℃で1時間焼鈍を行い、次*

※いで温度を900℃に保って直流2端子法により電気伝導度を測定した。各ジルコニア薄膜の電気伝導度を表3に示す。この電気伝導度の値を同一組成の純粋なバルク材(Y_2O_3 以外の不純物や格子欠陥が極めて少ない理想的なバルク材)の電気伝導度と比較したところ、表3に示すように、これらはほぼ同じ値であった。

【0020】

表3

| Y_2O_3 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| ジルコニア薄膜の電気伝導度 ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 0.020 | 0.027 | 0.025 | 0.021 |
| 純粋なバルク材の電気伝導度 ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 0.021 | 0.028 | 0.024 | 0.023 |

【0021】実施例6

基板温度を300℃とし、蒸着材の Y_2O_3 含有量を変えた以外は実施例1と同様にして、 Y_2O_3 含有量8 mol%、厚さ1 μ mのジルコニア薄膜を得た。次いで、同じ組成のジルコニアを用いて厚さ1mmの同一電極面積の板状電極を作製した。両者の900℃における内部抵抗を測定したところ、本実施例の厚さ1 μ mのジルコニア薄膜は内部抵抗が $3.7 \times 10^{-3} \Omega$ であるのに対して、厚さ1mmの板状電極の内部抵抗は1 Ω であり、薄膜化した方が内部抵抗が小さくなることがわかった。このことから、本発明のジルコニアは、薄膜化により、より大きな電流値を得ることが可能になり、燃料電池として利用する場合★50

★に有利になることがわかる。

【0022】実施例7

実施例4で得られた4種類のジルコニア薄膜の活性化エネルギー(酸素の移動のための活性化エネルギー)を求め、同一組成の純粋なバルクの活性化エネルギーと比較した。各ジルコニア薄膜の活性化エネルギーは、表4に示すように、純粋のバルクのそれとほぼ同一で小さく、 Y_2O_3 含有量の増加と共に増加した。ジルコニア薄膜の活性化エネルギーが純粋なバルクのそれと等しくなることは、 Y_2O_3 以外の不純物が少ないことを示す。また、活性化エネルギーが小さいことは、低温でも電気伝導度が大きく、低温での使用が可能であることを意味する。

【0023】

表4

| Y ₂ O ₃ 含有量 (mol%) | 4 | 8 | 12 | 21 |
|--|------|------|------|------|
| ジルコニア薄膜の活性化エネルギー (kcal/mol) | 18.4 | 20.5 | 20.9 | 21.2 |
| 純粋なバルクの活性化エネルギー (kcal/mol) | 17.9 | 20.0 | 20.4 | 20.7 |

【0024】

【発明の効果】本発明の安定化または部分安定化ジルコニア薄膜は、アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物がジルコニア中に固溶しており、しかも酸素イオンの移動のための活性化エネルギーが理論値とほぼ同じで小さいため、低温でも酸素イオン導電性を示す。このため、このジルコニア薄膜は、低温で使用する酸素センサとして好適である。その上、このジルコニア薄膜は、上記酸化物の含有量を少なくすると、上記活性化エネルギーがより小さくなり、より優れた酸素センサになる。また、このジルコニア薄膜は、(111)面のX線回折強度に対する他の結晶面のX線回折強度が全て20%未満で、かつ(111)面の回折ピークの半値幅が0.8度以下であるため、結晶子が大きく、透明であり、しかも上記酸化物以外の不純物や格子欠陥が少ないため、緻密で、強度的に強い。このため、このジルコニア薄膜は、厚さを薄くしても十分な強度を持ち、ガラス隔膜として用いた場合にガス漏れを生じる恐れがない。また、厚さを薄くすることにより内部抵抗を小さくすることができ、より大きな電流値を得ることができるので、第3世*30

10*代燃料電池用の固体電解質として使用することができる。

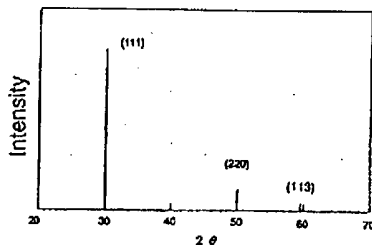
【0025】本発明の製造方法によれば、上記のような優れたジルコニア薄膜を容易に得ることができる。その上、この製造方法では、成膜温度を高くすることにより、(111)面の回折ピークの半値幅を小さくすることができ、より大きな結晶子からなるジルコニア薄膜を得ることができる。また、成膜温度が低い場合でも、成膜後に焼鈍することにより、成膜温度を高くした場合と同様に(111)ピークの半値幅を小さくすることができ、結晶子を大きくすることができる。さらに、成膜温度または焼鈍時のアニール温度を使用温度より高くすることにより、使用中の結晶子の大きさの変化を防止することができるので、使用温度に応じた、各種用途に適したジルコニア薄膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたジルコニア薄膜の各結晶面のX線回折強度を示すグラフである。

【図2】実施例2で得られたジルコニア薄膜の焼鈍温度と(111)ピークの半値幅との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

